

DERWENT-ACC-NO: 1986-071994

DERWENT-WEEK: 198611

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Room temp. curing poly:organo:siloxane compsns. - of hydroxy end blocked poly-di:organo:siloxane, alkoxy-silane or -siloxane, alkoxy:silane-poly:amine -alkyl and silanol condensn. catalyst

PATENT-ASSIGNEE: TOSHIBA SILICONE KK[TSIL]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0141861 (July 9, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 61021157 A	January 29, 1986	N/A	008	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 61021157A	N/A	1984JP-0141861	July 9, 1984

INT-CL (IPC): C08K005/54, C08L083/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61021157A

BASIC-ABSTRACT:

The polyorganosiloxane compsns. comprise 100 pts. wt. of (A) OH gp.-endblocked polydiorganosiloxanes of Formula I having viscosities at 25 deg.C of 100-1,000,000 cps., 0.1-20 pts. wt. of (B) silanes or siloxanes contg. above 3 alkoxy gps. in one molecule, 0.1-20 pts. wt. of (C) silanes of Formula II and 0.01-5 pts. wt. of (D) silanol condensation catalyst. In the formulae, (wherein R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> are substnd. or unsubstd. monovalent hydrocarbon gps.; n is a positive integer; R<sub>3</sub> is 1-3C alkyl, 3-6C alkoxyethyl; R<sub>4</sub> is 1-3C alkyl gp.; R<sub>5</sub> is H or 1-3C alkyl gp.; a is 2 or 3; m is 1-6).

(A) has a viscosity of 500-50,000 cps. (B) acting as crosslinking agent for (A) includes e.g. alkylorthosilicates, methyltriethoxysilane. (C) renders

excellent adherence to the compsns. (D) includes pref. dibutyl tin cpds. exerting excellent curing-accelerating effect in the presence of humidity. For the prepn. of one packing type compsns., titanium chelate cpds. e.g. tetrabutyl titanate are pref. used.

ADVANTAGE - The compsns. show improved adherence even in water or at high humidity.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: ROOM TEMPERATURE CURE POLY ORGANO SILOXANE COMPOSITION HYDROXY END

BLOCK POLY DI ORGANO SILOXANE ALKOXY SILANE SILOXANE  
ALKOXY SILANE

POLY AMINE ALKYL SILANOL CONDENSATION CATALYST

ADDL-INDEXING-TERMS:

POLYSILOXANE

DERWENT-CLASS: A26

CPI-CODES: A06-A00B; A08-M01D; A08-S05;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1644U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0032 0034 0205 0214 0072 0150 0226 0228 1306 2014 2020 2300 2302  
2307 2556 2564 2609 3252

Multipunch Codes: 014 02& 03& 05- 07& 08& 09& 15- 17& 229 231 273 292 299 303  
31- 341 351 38- 473 475 48- 512 54& 541 549 597 600 723

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-030756

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-21157

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>C 08 L 83/06  
C 08 K 5/54

識別記号

CAM

序内整理番号

7016-4J  
6681-4J

⑥公開 昭和61年(1986)1月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑦発明の名称 室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物

⑧特願 昭59-141861

⑨出願 昭59(1984)7月9日

⑩発明者 仲間 敬一郎 太田市西新町133番地 東芝シリコーン株式会社内

⑪出願人 東芝シリコーン株式会社 東京都港区六本木6丁目2番31号

⑫代理人 弁理士 古谷 鑿

## 明 細田

## 1. 発明の名称

室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物

## 2. 特許請求の範囲

1 (A) 一般式  $\text{HO}-(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{SiO}_3-\text{H}$ 

(式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2$ は同一でも相異なってもよく、置換または非置換の1価の炭化水素基、 $n$ は正の整数を示す)で表され、25℃における粘度が100～1,000,000cPである両末端水酸基封鎖ポリオルガノシロキサン100重量部。

(B) 1分子中に3個以上のアルコキシ基を有するシランまたはシロキサン0.1～20重量部、

(C) 一般式



(式中、 $\text{R}^3$ は同一でも相異なってもよく、炭素数1～3のアルキル基、または炭素数

3～6のアルコキシエチル基、 $\text{R}^4$ は炭素数1～3のアルキル基、 $\text{R}^5$ は水素原子または炭素数1～3のアルキル基、 $a$ は2または3、 $m$ は1～6の数を示す。)で表されるシラン0.1～20重量部および

(D) シラノール縮合触媒0.01～5重量部から本質的になる室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物。

2 (A) 成分の25℃における粘度が500～50,000cPである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3 (B) 成分の添加量が、(A) 成分100重量部に対して0.5～10重量部である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4 (C) 成分の添加量が、(A) 成分100重量部に対して1～10重量部である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

5 (D) 成分が有機スズ化合物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

6 (D) 成分がチタンキレート化合物である特

許請求の範囲第1項記載の組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は接着性の改良された室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物に関するものである。

#### (従来の技術)

従来から縮合反応によって硬化する室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物は、いわゆるRTVシリコーンゴムとしてよく知られている。特に縮合反応によって硬化する2包装型の室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物としては、両末端水酸基封鎖ポリジオルガノシロキサンとアルキルシリケートおよび金属有機酸塩を使用直前に混合し、空気中の水分を利用しながら室温で硬化させるものがその代表的な例として従来から公知である。

このような組成物から得られる硬化物は、すぐれた電気絶縁性、耐候性、耐熱性などを有するので、種々の用途に広く使用してきた。

しかし、この種の縮合反応により得られる硬

化物は、各種の被着体に対して接着性を持っていないため、例えばシーリング材などのように被着体に対する接着性が必要な用途に対しては、プライマーを使用することが必要であった。プライマー法では、被着体表面を接着促進用のプライマーで表面処理し、次にこのプライマー表面へ室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物を施用する。しかしプライマーで被着体表面を処理することは、処理工程が増えるほか、溶剤を含むプライマーを扱うために、引火性や毒性への注意が必要であり、またプライマーの乾燥のための時間のかかることなどが工程上の大きな欠点となっていた。

この欠点を解決するために従来から種々の提案がなされてきた。例えば、特公昭55-17065号公報では、1分子中に2個のアミノ基を有するポリオルガノシロキサンの併用が例示されている。

これら種々の提案の組成物による硬化物はプライマーを被着体表面へ前処理する工程を必要

とすることなく、被着体に対して接着性を示した。

#### (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、これら組成物による硬化物は、水中もしくは多湿の条件下では接着の劣化が起こり、甚だしくは被着体に対する接着性を失ってしまう。そのため、水中もしくは多湿となるような条件下では接着性をもつシリコーンゴムとしては使用できない。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明者は、かかる欠点を解決した室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物について研究を進めたところ、従来公知の室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物に、前記(C)成分である1分子中に3個のアミノ基を有するシランを添加することにより、各種の被着体にすぐれた接着性を示すばかりか、硬化物は水中もしくは多湿の条件下においても被着体と強固な接着性を有する組成物が得られることを見出した。

すなわち、本発明は

#### (A) 一般式 $\text{HO}-\text{Si}(\text{R}')_2\text{SiO}-\text{H}$

(式中、 $\text{R}'$ は同一でも相異なってもよく、置換または非置換の1価の炭化水素基、 $n$ は正の整数を示す)で表され、25℃における粘度が100～1,000,000cPである両末端水酸基封鎖ポリジオルガノシロキサン100重量部、

(B) 1分子中に3個以上のアルコキシ基を有するシランまたはシロキサン0.1～20重量部、

#### (C) 一般式



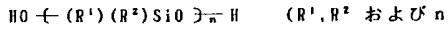
(式中、 $\text{R}^5$ は同一でも相異なってもよく、炭素数1～3のアルキル基または炭素数3～6のアルコキシエチル基、 $\text{R}^4$ は炭素数1～3のアルキル基、 $\text{R}^5$ は水素原子または炭素数1～3のアルキル基、 $a$ は2または3、 $m$ は1～6の数を示す。)で表されるシラン0.1～20重量部および

(D) シラノール縮合触媒0.01～5重量部

から本質的になる室温硬化性ポリオルガノシリカサン組成物に関するものである。

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

本発明に用いられる(A)成分は、一般式



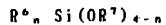
は前述のとおり)で表される両末端水酸基封鎖ポリジオルガノシリカサンである。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一でも相異なってもよく、置換または非置換の1価の炭化水素基である。これらの例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基; ビニル基、アリル基等のアルケニル基; フェニル基、トリル基等のアリール基; ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基; 3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロメチル基、β-シアノエチル基等の1価の置換炭化水素基等が挙げられる。これらの中でも合成の容易さから、メチル基、ビニル基、フェニル基等の1価の炭化水素基が好ましく、とりわけ、メチル基が原料中間体が最も容易に得られるので好ましい。また、nは

下記の粘度になるように選ばれる整数である。

(A) 成分の25°Cにおける粘度は100~1,000,000 cP、好ましくは500~50,000cPの範囲である。

粘度が100cP未満では、本発明の組成物から得られる硬化物が硬くなりすぎ、また、組成物に充填材を添加した場合分離が起こりやすくなる。逆に1,000,000cPを越えると、組成物の粘度が非常に高くなるため、作業性が劣るものとなるので好ましくない。特に好ましい粘度の範囲は、硬化前の組成物の流動性および硬化後の組成物の機械的特性を調和させる点で500~50,000cPの範囲である。

本発明に用いられる(B)成分は、(A)成分と反応してゴム弾性体を与えるための架橋剤であり、1分子中に3個以上のアルコキシ基を有するアルコキシランもしくはアルコキシリカサンが用いられる。さらに詳しくは一般式

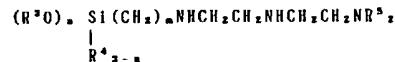


(式中R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>は置換もしくは非置換の1価炭化水素基を示し、nは0または1である。)で表

されるアルコキシランまたはこれの部分加水分解シリカサンあるいは部分共加水分解シリカサンであり、ケイ酸エチル、ケイ酸プロピルなどのアルキルオルソシリケートおよびその部分加水分解縮合物であるポリアルキルシリケート、メチルトリエトキシラン、フェニルトリメトキシラン、メチルトリ(メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシラン、ビニルトリ(メトキシエトキシ)シランなどのアルコキシランおよびその部分加水分解シリカサンなどが例示される。これらの(B)成分は(A)成分100重量部に対し、0.1~20重量部、望ましくは0.5~10重量部の範囲で使用される。これは(B)成分が0.1重量部より少ないと架橋密度が低くなりわゆるゲル状となり満足しうるゴム物性を得ることができず、また20重量部より多いと架橋密度が高くなり硬さが高くなり充分なゴム弾性をもたない硬化物となるからである。

本発明で用いられる(C)成分は、本発明の組

成物に各種被着体に対し優れた接着性を与えるばかりか、その硬化物に水中もしくは多温の条件下においても各種被着体に対し強固な接着性を与える重要な成分であり、一般式



(R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, aおよびmは前述のとおり)で表される。

R<sup>3</sup>としては、メチル基、エチル基、プロピル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、ブロボキシエチル基、ブトキシエチル基; R<sup>4</sup>としてはメチル基、エチル基、プロピル基; R<sup>5</sup>としては水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基が例示される。aは2または3であり、aが0または1の場合には被着体に対する充分な接着性が得られないという点で好ましくない。mは1~6の整数であり、合成の容易さの点から3の場合が最も好ましい。

さらに、(C)成分がチッ素原子1または2個有するシランの場合、各種被着体に対し接着性を

有するが、水中もしくは多湿の条件下では容易に剥離してしまう。また、チッ素を4個以上有するシランは保存安定性が悪くなり、かつコスト的に不利であるため実用に適さない。

(C) 成分の添加量は、(A) 成分100重量部に対し0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部の範囲である。これは0.1重量部より少ないと充分な接着性を得ることができず、20重量部より多いと(C) 成分が可塑剤として働くようになり、得られる硬化物の硬さが低くなりすぎるためである。さらに、硬化後の組成物の接着性および硬さなどの特性を調和させる意味で1～10重量部の範囲が好ましい。これらのシランは、当該業者においてよく知られた方法で容易に製造しうる。

(D) 成分は、本発明の組成物の縮合反応を促進する触媒であり、従来公知のものである。金属としてはスズが最も多く用いられており、具体的にはジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、

ジブチルスズジラウレートなどのジブチルスズ化合物が挙げられる。その他の触媒としては、ジイソプロポキシチタンビス(メチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシチタンビス(エチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシチタンビスアセチルアセトネット、1,3-プロパンジオキシチタンビス(メチルアセトアセテート)、1,3-プロパンジオキシチタンビス(エチルアセトアセテート)、1,3-プロパンジオキシチタンビスアセチルアセトネットなどのチタン化合物；アルミニウムアセチルアセトネット、ジイソプロポキシアルミニウムメチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムアセチルアセトネットなどのアルミニウムキレート化合物；同様のジルコニウムキレート化合物などが例示される。

これらのうち、湿気の存在下に優れた硬化促進効果を与える点で、ジブチルスズ化合物が好ましい。特に1包装型の組成物を得たい場合に

は、特公昭39-27643号公報に示されるように、保存安定性の点からテトラブチルチタネットの様なチタンキレート化合物が好ましい。

(D) 成分の配合量は、(A) 成分100重量部あたり0.01～5重量部、のぞましくは0.1～2重量部である。これは(D) 成分が0.01重量部より少ないと硬化が終了するまでに長時間を要することとなり、また5重量部より多いと縮合反応が非常に速く進行しそのため実用上充分な作業時間をとれないためである。

本発明の組成物には必要に応じ、1種又は2種以上の充填剤も配合しうる。充填剤としては、煙霧質シリカ、沈澱シリカ、シリカエアロゲル、粉碎石英、ケイソウ土、クレー、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アスベスト、ガラスピーズ、カーボン粉末、黒鉛などが例示される。さらにまた、目的に応じ着色剤、難燃化剤、耐熱性向上剤、防腐剤などの各種の添加剤を併用しても良い。さらにまた、本発明の重要な成分である(C) 成分

のシランが組成物に付与する特徴を阻害しない範囲で他の炭素官能性シランおよびこれらの部分加水分解シロキサンを添加しても良い。

本発明によれば、従来知られている組成物に比べ、硬化時に各種の被着体と強固な接着性を示すのみならず、硬化物は水中もしくは多湿の条件下においても被着体と強固な接着性を示す組成物が得られる。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例により説明する。なお、実施例中、部はすべて重量部を示す。

#### 実施例1

25℃における粘度が20,000cPの両末端水酸基封鎖ポリジメチルシロキサン100部に、クリスタライトVX(神龍森製商品名：粉碎石英)100部を加え、混練機で均一に混合した。次に上記の混合物100部に対し、架橋剤としてSiO<sub>2</sub>分40%のエチルポリシリケート0.8部、硬化触媒としてジブチルスズオキサイド0.5部、第1表に示すシラン化合物を各々1.8部、1.5

2、1.2 部添加し、均一に配合し試料 11～13を得た。

なお、試料 12 および 13 は、1 分子中にチッ素原子をそれぞれ 2 個および 1 個含有するシランを用いた比較例試料である。

これらの試料を用いて、第 1 図に示される形状の試料片を作製した。なお、図中 1 は試料、2 はガラス板、3 はアルミ板を表し、寸法の単位は mm である。この試験片を室温で 7 日間養生し、硬化させた後、引張り試験機（オートグラフ S 500；島津製作所製商品名）で各々の基体を 180° 方向に引張ることにより、接着力を測定し、この値を初期値とした。同様にして作製した試験片を 50°C の温水に 7 日、14 日および 28 日それぞれ浸漬して養生し、上記の方法で接着力を測定した。これらの結果を第 1 表に併せて記載する。

## 15

第 1 表

試料 No.	シラン化合物	接着性 kgf/cm (凝集破壊率, %)			
		初期値	温水試験 (50°C)		
			7 日	14 日	28 日
11	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	13.1 (100)	13.5 (100)	12.2 (100)	10.0 (100)
12 (比較例)	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	12.3 (100)	11.5 (80)	10.8 (80)	5.6 (80)
13 (比較例)	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	10.5 (100)	5.2 (80)	4.8 (30)	2.0 (0)

## 16

## 実施例 2

25℃における粘度が3,000cPの両末端水酸基封鎖ポリジメチルシロキサン100部に、アエロジル200（日本アエロジル製商品名：煙霧質シリカ）をオクタメチルシクロテトラシロキサンで表面処理したシリカ粉10部、およびセライトスノーフロス（ジョンズアンドマンヴィル製商品名：沈殿シリカ）10部を加え、混練機で均一に混合した。次に上記の混合物100部に対し、架橋剤としてSiO<sub>2</sub>分40%のエチルポリシリケート0.2部、硬化触媒としてジブチルスズジアセテート0.05部および第2表に示すシラン化合物を第2表に示す量添加し、均一に混合して試料21～23を得た。

なお、試料22および23は、1分子中にチッ素原子をそれぞれ2個および1個含有するシランを用いた比較例試料である。

これらの試料で実施例1と同様に試験片を作製し、接着力を測定した。これらの結果を第2表に併せて記載する。

第 2 表

試 料 №	シ ラ ン 化 合 物		接着性, kgf/cm (凝集破壊率, %)			
	種 類	添加量 (部)	初期値	温 水 試 験 (50℃)		
				7 日	14 日	28 日
21	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.9	11.7 (100)	4.0 (70)	3.3 (50)	2.5 (50)
22 (比較例)	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.9	13.0 (100)	2.2 (0)	1.7 (0)	養生中途 で剥離 (-)
23 (比較例)	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7.9	12.4 (100)	3.0 (0)	1.7 (0)	養生中途 で剥離 (-)

## 実施例 3

実施例 1 の試料 1 1において、架橋剤および硬化触媒を第 3 表に示すものに代えたほかは実施例 1 と同様にして試料 3 1 ~ 3 4を得た。

これらの試料について実施例 1 と同様に接着性試験を行った結果を第 3 表に併せて記載した。

第 3 表

試料 No.	架橋剤 部		硬化触媒 部		初期値	接着性, kgf/cm (凝聚破壊率, %)		
	A	B	C	D		温水試験 (50°C)	7 日	14 日
31	3.0	0	0.7	0	11.5 (100)	11.3 (100)	11.3 (100)	9.7 (100)
32	0	6.0	0.7	0	12.2 (100)	12.6 (100)	11.9 (100)	10.0 (100)
33	3.0	0	0	2.5	12.0 (100)	11.1 (100)	10.8 (100)	8.9 (100)
34	0	6.0	0	2.5	11.9 (100)	10.7 (100)	10.3 (100)	9.5 (100)

(注) A :  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ B :  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 

C : ジブチルスズジラウレート

D : テトラブチルチタネート

19

20

## 実施例 4

実施例 2 の試料 2 1において、両末端水酸基封鎖ポリジメチルシロキサンの代わりに、2 5 ℥における粘度3,300cP でジフェニルシロキシ単位を5モル%含み、残余はジメチルシロキシ単位である、両末端水酸基封鎖ポリジメチルフェニルシロキサンを用いたほかは、実施例 2 と同様にして試料 4 1を得た。

試料 4 1について、実施例 1 と同様に接着力を測定した結果を第 4 表に示す。

1…試料、2…ガラス板、3…アルミ板

出願人代理人 古 谷 驚

第 4 表

試料 No.	接着性, kgf/cm (凝聚破壊率, %)			
	初期値	温水試験 (50°C)		
		7 日	14 日	28 日
41	8.5 (100)	3.8 (60)	3.0 (50)	2.6 (30)

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、引張り試験用試験体の斜視図である。

21

22

第 1 図

